

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-255614
(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.CI.
H01M 4/60
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 07-060764 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 20.03.1995 (72)Inventor : NISHIMURA MASARU
OGAWA MASAHIKO
ISHIDA AKIKO
EDA NOBUO

(54) MANUFACTURE OF LITHIUM BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To utilize the ultraviolet ray, with which battery can be easily and safely manufactured, so as to cope with the limitation of the manufacturing condition and the security of safety in the case of utilizing electron beam in the manufacture of lithium battery using polymer electrolyte.

CONSTITUTION: The active material and the conductive agent are kneaded in the liquid, which includes the ultraviolet ray curing monomer, the photo cation polymerization initiator and the non-aqueous electrolyte, so as to manufacture the paste, and this paste is irradiated with the ultraviolet ray so as to obtain the compound positive electrode, which includes the polymer electrolyte. This positive electrode is coated with the liquid, which includes the described monomer, the photo polymerization initiator and the non-aqueous electrolyte, and irradiated with the ultraviolet ray so as to form the polymer electrolyte layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-255614

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 01 M | 4/60 | | H 01 M | 4/60 |
| | 4/04 | | | A |
| | 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-60764

(22)出願日 平成7年(1995)3月20日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 西村 賢

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小川 昌彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 石田 明子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム電池の製造法およびその正極の製造法

(57)【要約】

【目的】 ポリマー電解質を用いるリチウム電池の製造において、電子線を利用する場合、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という問題を抱える。本発明は、電池製造に簡便で安全な紫外線の利用を可能にすることを目的とする。

【構成】 紫外線硬化性モノマー、光カチオン重合開始剤、非水電解液を含む液体に活物質と導電剤を混練したペーストを作製し、これに紫外線を照射してポリマー電解質を含有した複合正極を得る。この正極上に、前記モノマー、光重合開始剤、非水電解液を含む液体を塗布して、紫外線照射によりポリマー電解質層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線硬化性モノマー、光カチオン重合開始剤、非水電解液を含む液体と、活物質と導電剤とを混合してなるペースト状正極合剤に、紫外線を照射して前記モノマーを重合するリチウム電池用正極の製造法。

【請求項2】 光カチオン重合開始剤は、 $(C_6H_5)_2IPF_6$ である請求項1記載のリチウム電池用正極の製造法。

【請求項3】 紫外線硬化性モノマーは、ポリエチレンオキシドジアクリレートである請求項1記載のリチウム電池用正極の製造法。

【請求項4】 非水電解液は、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等体積混合溶媒に、 $LiPF_6$ を溶解したものである請求項1記載のリチウム電池用正極の製造法。

【請求項5】 活物質は、 $V_6O_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) である請求項1記載のリチウム電池用正極の製造法。

【請求項6】 導電剤は、アセチレンブラックである請求項1記載のリチウム電池用正極の製造法。

【請求項7】 プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等体積混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解した非水電解液に、ポリエチレンオキシドジアクリレートと $(C_6H_5)_2IPF_6$ を溶解した後、 $V_6O_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) とアセチレンブラックを混合し、次いでこれらに紫外線を照射して前記ポリエチレンオキシドジアクリレートを重合するリチウム電池用正極の製造法。

【請求項8】 紫外線硬化性モノマー、光カチオン重合開始剤、非水電解液を含む液体と活物質と導電剤からなる混合ペーストに、紫外線を照射して得た正極と、前記モノマーと光重合開始剤と非水電解液を含む液体に紫外線を照射して得た電解質と、リチウム電池用負極とを組み合わせるリチウム電池の製造法。

【請求項9】 光カチオン重合開始剤は、 $(C_6H_5)_2IPF_6$ である請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項10】 紫外線硬化性モノマーは、ポリエチレンオキシドジアクリレートである請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項11】 非水電解液は、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等体積混合溶媒に、 $LiPF_6$ を溶解したものである請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項12】 活物質は、 $V_6O_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) である請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項13】 導電剤は、アセチレンブラックである請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項14】 光重合開始剤は、ベンジルジメチルケタールである請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項15】 リチウム電池用負極は、金属リチウム

である請求項8記載のリチウム電池の製造法。

【請求項16】 プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等体積混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解した非水電解液に、ポリエチレンオキシドジアクリレートと $(C_6H_5)_2IPF_6$ とを溶解した後、 $V_6O_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) とアセチレンブラックを混合し、これらに紫外線を照射して得た正極と、ポリエチレンオキシドジアクリレートとベンジルジメチルケタールと前記非水電解液を含む液体に紫外線を照射して得た電解質と、金属リチウムとを組み合わせるリチウム電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリマー電解質を用いるリチウム電池およびその正極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリマー材料は、軽量、形状柔軟性、薄膜形成可能という特徴を持ち、これを利用した次世代電気化学デバイスの開発が推進されている。中でも、電池用電解質としてポリマー電解質を利用すると、通常の電池系で利用される液体電解質にはない固体としての機能が活かせるため、高い信頼性を有する電池が実現可能となる。

【0003】 特に、金属リチウムを負極に用いる二次電池に本電解質を導入すると、液体電解質使用時に問題となっていたリチウムのデンドライト析出が抑制される可能性がある。これによって、内部短絡による発熱・発火の問題が解決され、十分な安全性を確保した高エネルギー密度のリチウム・ポリマーニー二次電池の出現が期待される。近年では、液体電解質と同程度の高いイオン伝導度を確保するため非水電解液を含有したゲル状のポリマー電解質が注目されており、これを用いたリチウム二次電池の開発が盛んである。

【0004】 ゲル状のポリマー電解質は、紫外線硬化性モノマー、光重合開始剤、非水電解液を含む液体に紫外線を照射することにより得られる。まず、光重合開始剤が紫外線を吸収・励起して、ラジカルを生成する。次に、このラジカルが前記モノマーに付加し、連鎖的にラジカル重合が進行してポリマーマトリックスが形成される。そして、非水電解液はこのマトリックス中に保持され、ゲル状の電解質が得られる。

【0005】 本電解質のイオン伝導は、電解質中の非水電解液相を介して行われる。そのため、イオン伝導度、分解電圧等の電気化学的な性質はほぼ非水電解液のそれに従うが、ポリマーマトリックスが力学的な強度を維持するため流動性はなく、巨視的には固体電解質として機能する。

【0006】 このポリマー電解質を、通常の電池系で使用されるセパレータの代用としてリチウム負極および正極に接合させて電池を構成する。ただし、この状態では

3.

電池を十分に充放電させることは不可能である。通常のリチウム電池用正極は、活物質、導電剤、結着剤の混合粉末を加圧成形したものだが、活物質が電気化学反応を行うためには電解質が正極内部に浸透して接触し、活物質との電気化学的な接合界面を形成する必要がある。

【0007】通常の電池系で使用される電解質は低分子量の液体であり、正極内部への浸透が可能なため、容易に活物質との電気化学界面を形成する。しかし、固体として機能するポリマー電解質は流動性がなく、正極内部への浸透は不可能である。結果として、活物質との界面形成が正極表面部のみに制限されるため、電池の充放電容量は著しく損なわれる。

【0008】そこで、あらかじめ正極内にポリマー電解質を含有させた複合正極を作り、良好な電気化学界面の形成を図る必要がある。複合正極は、紫外線硬化性モノマー、光重合開始剤、非水電解液を含む液体に、活物質と導電剤を混練したペーストを重合硬化させることで得られる。しかし、このペーストに紫外線を照射した場合、活物質あるいは導電剤が紫外線を吸収してしまうため、紫外線の侵入はペースト表面の数μm程度に制限されてしまう。従って、ペースト内部では前記モノマーの重合反応は誘発されず、紫外線による複合正極の厚膜硬化は困難であると考えられていた。

【0009】前記理由により、従来複合正極の作製には、紫外線よりも短波長で高いエネルギーを有する電子線(γ線)を利用していった。例えば、特開平5-109310号公報に記載されるように、架橋性ポリエチレンオキシド、イオン導電液体、リチウム塩、活物質であるV₆O₁₃、導電剤であるShawiniganブラックからなる混合物に電子線を照射することにより、架橋性ポリエチレンオキシドが重合硬化してポリマー電解質を含有した複合正極が得られる。前記混合物は黒色の不透明体であるが、紫外線よりも数万倍以上高いエネルギーを有する電子線は混合物内を透過し、ポリマーの重合反応を誘発する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電池製造に電子線を利用する際には以下のような制約がある。まず、照射時の雰囲気ガスにはアルゴン等の不活性ガスの使用が求められる。電子線照射を空气中で行うと、電子線がその高いエネルギーで窒素や酸素を分解するため、環境衛生上好ましくないNO_xやオゾンが大量に生成する。また、同時に生成する原子状酸素は重合禁止剤として作用し、複合正極の構成材料であるポリマーの重合硬化を著しく阻害する。一方、紫外線の場合は雰囲気ガスの制限はなく、空气中でも使用可能である。

【0011】さらに電子線自体の安全性にも注意を要す*



【0020】

*る。複合正極の製造に使用される電子線は、2~3Mradという高いエネルギーを有するため、不透明材料を透過してポリマーの重合硬化を可能にする。しかしその反面、人体に対する影響も大きい。よって電子線から作業者を保護するため、電子線発生装置の周囲に大規模な遮蔽設備を設置して、十分な安全性を確保する必要がある。

【0012】以上のように、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という観点から判断すると、電池製造への電子線の利用は必ずしも適切な方法とは言い難く、紫外線を用いるほうがより簡便かつ安全な電池製造を可能にする。しかし前記の通り、紫外線は複合正極の製造には不適当であり、紫外線のみを利用して電池製造することは不可能とされていた。本発明は、このような課題を解決するものであり、従来とは異なる材料を使用して、紫外線による電池製造を可能にすることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため、本発明では、従来使用されていた光重合開始剤の代わりに、(C₆H₅)₂IPF₆のような光カチオン重合開始剤を利用することで、紫外線によるリチウム電池およびその正極の製造を可能にした。

【0014】まず、この開始剤を紫外線硬化性モノマーと共に非水電解液に溶解し、活物質と導電剤を混練したペーストを得る。このペーストに紫外線を照射すると、前記モノマーが表面から内部に向かって順次重合硬化して、ポリマー電解質を含有した複合正極を得ることができる。

【0015】続いて、この正極上に、前記モノマー、従来の光重合開始剤、非水電解液を含む液体を塗布する。そして、紫外線照射で前記モノマーを重合硬化させ、得られた固体状の半電池に金属リチウム箔を接合させて電池を構成する。

【0016】上記の手段により、電子線を一切使用せず紫外線のみを利用して電池製造を行うことが可能となる。

【0017】

【作用】一般的の光重合開始剤は前記の通りラジカル発生タイプの開始剤だが、本発明で使用する光カチオン重合開始剤は紫外線照射によりカチオンを発生するタイプの開始剤である。

【0018】例えば、ヨードニウム塩型の光カチオン重合開始剤(C₆H₅)₂IPF₆は、紫外線照射により以下の機構でカチオンを発生する。

【0019】

【化1】



【0021】



【0022】まず、紫外線を吸収した $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IPF}_6$ が励起・分解し、(化1)に示すように活性ラジカル $\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{I PF}_6$ を生成する。このラジカルが、(化2)に示すように炭化水素 R H (本発明の場合、紫外線硬化性モノマー) から水素を引き抜いて $\text{C}_6\text{H}_5\text{I HPF}_6$ に変化し、これが分解して(化3)に示すようにカチオン (この場合、プロトン) を発生する。発生したカチオンは、前記モノマーに付加してアルキルカチオンを生成し、これが新たなモノマーと順次カチオン重合を進行し、ポリマーに成長していく。

【0023】本発明で作製する複合正極用のペーストの場合、上記のようなカチオンの発生は紫外線が侵入可能なペーストの表面部分に限られる。しかし、紫外線照射後に失活するラジカルとは異なり、カチオンは消失することがない。そのため、生成したカチオンの重合反応は進行し、ポリマーの成長もペースト内部の未反応部分に順次進行していく。結果として、紫外線照射でも電子線を利用した場合と同様に複合正極の厚膜硬化が可能となる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。本発明により製造されるリチウム電池は、以下の構成要素からなる。

【0025】(1) 紫外線硬化性モノマー、光カチオン重合開始剤、非水電解液を含む液体に、活物質、導電剤を混練したペーストを紫外線照射して得た正極

(2) 紫外線硬化性モノマー、光重合開始剤、非水電解液を含む液体に紫外線を照射して得た電解質

(3) 金属リチウムからなる負極

次にこれらの製造法を説明する。

【0026】非水電解液には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが1:1の等体積混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を1モル/リットル溶解した液体を用いた。まず、この電解液に紫外線硬化性モノマーであるポリエチレンオキシドジアクリレートと、光カチオン重合開始剤である $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IPF}_6$ とを溶解した。ここで、ポリエチレンオキシドジアクリレートの含量は5~50重量%であり、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IPF}_6$ の含量は0.1~5重量%である。

【0027】次いで、この液体に活物質である $\text{V}_6\text{O}_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) と導電剤であるアセチレンブラックとが重量比100:10~100:25である混合粉体を混練し、ペースト状にした。ここで得られるペースト中の、前記混合粉体の含量は25~75重量%である。この混合物をアルミニウム箔上に50~100μmの厚みで塗布した。そして、最大出力波長365nm

* * 【化3】

の紫外線を3分間照射して前記モノマーを硬化させ、リチウム電池用正極を得た。

【0028】続いて、前記の方法で得られた正極上に、前記非水電解液に前記モノマーと光重合開始剤であるベンジルジメチルケタールを溶解した液体を25~50μm塗布した。ここで用いる液体中の、前記モノマーの含量は5~50重量%であり、ベンジルジメチルケタールの含量は0.1~5重量%である。次いで、正極上に塗布した液体に、最大出力波長365nmの紫外線を3分間照射して前記モノマーを硬化させ、固体状の半電池を得た。最後に、この半電池に負極として用いる金属リチウム箔を積層し、電池を構成した。

【0029】なお、本実施例では、光カチオン重合開始剤に $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IPF}_6$ を用いたが、これは $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IBF}_4$ のような他のヨードニウム塩、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_6$ のようなジアソニウム塩、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SPF}_6$ のようなスルホニウム塩、等の開始剤であってもよい。

【0030】また、紫外線硬化性モノマーにはポリエチレンオキシドジアクリレートを用いたが、ポリエチレンオキシドジメタクリレート等の他のモノマーであってもよい。

【0031】また、非水電解液の溶質には LiPF_6 を用いたが、これは LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等の他のリチウム塩であってもよい。

【0032】また、活物質には $\text{V}_6\text{O}_{13} + \alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 0.16$) を用いたが、これ以外に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0.1 < x < 0.5$) 等の他の活物質であってもよい。

【0033】また、導電剤にはアセチレンブラックを用いたが、これはグラファイト等の他のカーボンあるいはそれらの混合物であってもよい。

【0034】また、光重合開始剤にはベンジルジメチルケタールを用いたが、これはベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサンタン、等の他の開始剤であってもよい。

【0035】また、リチウム電池用負極には金属リチウムを用いたが、これはリチウムを含む化合物、例えば $\text{Li}-\text{Al}$ のような合金、あるいは CrLi (リチウム化した炭素)、あるいは黒鉛等であってもよい。

【0036】

【発明の効果】以上のように本発明は、ポリマー電解質を用いるリチウム電池の製造において、光カチオン重合

開始剤を利用することで、紫外線照射のみによる電池製造を可能にするものである。これにより、作業環境に対

する制約の多い電子線を用いることなく、より簡便かつ安全な電池製造が可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 江田 信夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内